

УДК 543.422.7 : 542.943-92

## ЭКСТРАКЦИОННАЯ РЕДОКС ФОТОМЕТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕКСАХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА СУРЬМЫ (V)

Г.М.Сергеев, Е.В.Шляпунова

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Химический факультет

603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: GenMich@rambler.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2006 г.

В статье обобщаются результаты систематических исследований по использованию двух-фазных окислительно-восстановительных реакций с участием гексахлоридного комплекса сурьмы (V) для высокочувствительного и избирательного редокс фотометрического определения большой группы аналитов. Рассматриваются теоретические аспекты взаимодействий, формирующих аналитический сигнал. Установлены закономерности, позволяющие прогнозировать возможности экстракционно-фотометрического редокс определения органических соединений различных классов и ряда неорганических восстановителей на уровне ( $10^{-6}$  –  $10^{-4}$ ) г/л в присутствии сопутствующих веществ.

**Ключевые слова:** гексахлоридный комплекс сурьмы (V), экстракционная редокс фотометрия

**Сергеев Геннадий Михайлович** – д.х.н., доцент, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

**Область научных интересов:** вещественный анализ объектов окружающей среды и современных технологий; ионная хроматография, проточно-инжекционный анализ.

Автор около 140 публикаций.

**Шляпунова Елена Валерьевна** – аспирантка химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

**Область научных интересов:** редокс-фотометрия и ионная хроматография питьевых вод.

Развивающиеся технологии и экологические проблемы обуславливают применение таких инструментальных методов анализа, как масс-спектрометрия, инверсионная вольтамперометрия, капиллярная газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография, характеризующиеся низкими пределами обнаружения и хорошей избирательностью. Вместе с тем, очевидна необходимость использования высокочувствительных и специфичных реакций в широко распространенных и доступных способах химического контроля, в том числе с фотометрическим окончанием.

Рациональным является селективное окисление аналитов при действии химических акцепторов электрона. В этой роли достаточно эффективно применение классических кислот Льюиса, например, гексахлоридного комплекса сурьмы (V).

Окислительные свойства ионного ассоциата, образованного анионом  $[SbCl_6]^-$  и катионным красителем кристаллическим фиолетовым или астрафлксином, применяли для экстракционно-фотометрического редокс определения большого числа органических и ряда неорганических восстановителей. Среди них: амины, азотсодержащие вещества и фенолы [1, 2], бензол- и нафталинсульфо-кислоты, сульфоны и тиолы [3].

сульфгидрильные соединения [4], лекарственные вещества [5]. Кроме этого, анализатами являлись: сульфидная и элементная сера в особо чистых соединениях свинца (II) и органических растворителях [6]; сульфиты, селениты, теллуриды, арсениты и йодиды в сложных по составу матрицах<sup>1</sup>. Осуществлена идентификация и выполнен анализ нефтяных топлив в производственных и сточных водах [7].

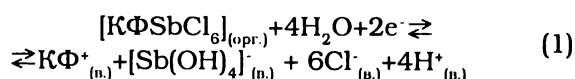
Однако особенности редокс реакций кислотообразующих элементов и сравнительная оценка эффективности действия ионного ассоциата сурьмы (V) по отношению к различным функциональным группам органических соединений ранее не обсуждались. По нашему мнению, способность к окислению можно оценить (в одинаковых условиях эксперимента) сравнением величин нижней границы определяемых содержаний восстановителей. Последние имеют различные (или одинаковые) электронодонорные атомы и заместители, изменяющие электронную плотность на реакционном центре. Для неорганических анализатов (серы, селена, теллура, мышьяка, йода) необходимо учитывать содержание кинетически стабильных разноразрядных и молекулярных форм, доминирующих при различной кислотности среды.

Настоящее сообщение ставит целью обобщение результатов систематических исследований и установление закономерностей, позволяющих прогнозировать возможности экстракционно-фотометрического редокс определения органических соединений различных классов и ряда неорганических восстановителей на уровне ( $10^{-6} - 10^{-4}$ ) г/л в присутствии сопутствующих веществ с использованием гексахлоридного комплекса сурьмы (V).

### Редокс реакции ионного ассоциата сурьмы (V)

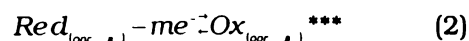
Двухфазные редокс реакции ионного ассоциата отвечают следующим процессам:

- восстановления ( $\text{pH } 3 - 10^{**}$ )



(для реакции:  $[\text{SbCl}_6]^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Sb}(\text{OH})_4]^- + 6\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$  величины потенциалов в указанном диапазоне pH изменяются соответственно от 0,8 до 1,0 В)

- окисления



Окислительно-восстановительные реакции (1, 2) сопровождаются межфазным переносом катиона кристаллического фиолетового:



Здесь:  $\text{Red}_{(\text{орг. в.})}$  – определяемые органические соединения, содержащие серо-, азот-, гидроксид- и другие нуклеофильные группы или неорганические восстановители (сульфиды, сульфиты, селениты, теллуриды, арсениты, йодиды); орг. – органическая фаза ( $10^{-5}$  М толуольный раствор  $[\text{KFSbCl}_6]$ ,  $\epsilon_{615} = 8,4 \cdot 10^4$  моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л); в. – водная фаза (аликвотная часть раствора анализата и ацетатно-аммиачный буферный раствор с оптимальной величиной pH). В цитируемых выше работах рассчитывали долю ионного ассоциата

$$(\alpha_{\text{асс.}}), \text{ вступившего в редокс реакцию: } \alpha_{\text{асс.}} = \frac{\Delta A}{A_0};$$

$\Delta A = A_0 - A_{\text{асс.}}$  – разность оптических плотностей "холостой пробы" и исследуемых растворов ионного ассоциата. Величина « $\alpha_{\text{асс.}}$ » и искомая концентрация анализата (C) входят в уравнение градуировочной зависимости:  $\alpha_{\text{асс.}} = (a \pm \Delta a)C + (b \pm \Delta b)$ . Предел обнаружения ( $c_{\text{мин.}}$ , 3s - критерий) и нижнюю границу определяемых содержаний ( $c_{\text{н.}}$ ,  $s_r = 0,33$ ) вычисляли, используя известные соотношения [8].

Определяемыми формами органических соединений в принятых условиях эксперимента являлись ионизированные серосодержащие вещества, фенолы и нафтолы, а также молекулярные или частично диссоциированные амины. Перечень анализатов – органических соединений различных классов приведен в табл. 1. Нижние границы определяемых концентраций указаны в табл. 2.

### Сульфгидрильные соединения

Избирательное определение малых масс сульфгидрильных соединений – органических реагентов и потенциальных экотоксикантов представляет собой важную задачу аналитической химии серосодержащих веществ.

Способность к окислению сульфгидрильных соединений ( $2(-\text{SH}) \rightleftharpoons -\text{S}-\text{S}- + 2\text{H}^+$ ,  $E^0 = 0,29$  В [9]) зависит как от числа SH- групп, так и от наличия других активных центров восстановителей ( $=\text{S}$ , -

\* - настоящая работа

\*\* - границы приведенной области кислотности обусловлены устойчивостью ионного ассоциата сурьмы (V),

\*\*\* - для ароматических и гетероциклических соединений чаще всего имеет место смещение электронной плотности с образованием катион-радикала или комплекса с переносом заряда.

$\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ), участвующих в редокс реакциях или проявляющих нуклеофильное (положительное)

или электрофильное (отрицательное) влияние на соответствующие реакционные группы (рис. 1).

Таблица 1

Перечень аналитов - органических соединений различных классов

Вид соединения	Аналиты
Серосодержащие соединения	Тиоамиды: тиокарбамид, дитиооксамид; тиокарбамина: диэтилдитиокарбамина натрия; тиооксин: 8-меркаптохинолин; ксантогенаты: этилксантогенат калия, амилксантогенат калия; тиокарбоновые кислоты: тиогликолевая кислота, тиосалициловая кислота; тиоаминокислота: L-цистеин; тиодиазолы: 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол, 5-меркапто-2-тиоксо-3-фенил-1,3,4-тиодиазол, 5-меркапто-2-тионо-3-фенил-1,3,4-тиодиазол; тиокарбазон: 1,5-дифенилтиокарбазон; тиолы: 2-меркаптобензтиазол, тионалид; аминоксис-бензолсульфонокислоты: 3-нитроанилин-4-сульфонокислота, 3-амино-5-сульфосалициловая кислота; нафталинсульфонокислоты: 2-нафтол-3,6-дисульфокислота, 2-нафтиламино-5,7-дисульфокислота, 1,8-нафтиламиносульфонокислота, 2-нафтиламино-1-сульфонокислота, 1,8-аминонафтол-4-сульфонокислота, 1-амино-2-нафтол-4-сульфонокислота; ароматические аминокислоты: 4-N-ацетиламино-фенилгидразилсульфон, 4-хлорфенилгидразилсульфон, 4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-сульфон
Фенолы и нафтолы	амино- и оксифенолы: 2-аминофенол, 3-аминофенол, 4-аминофенол, 6-амино-2,4-динитрофенол, гидрохинон, пирокатехин, резорцин, пирогаллол; нафтолы: 1-нафтол, 2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол
Амины	алифатические и ароматические амины: диэтиламин, изобутиламин, диизобутиламин, анилин, 3-нитроанилин, дифениламин, 4-оксидифениламин, 1-нафтиламин, бензидин, 1,4-фенилендиамин
Производные ароматических аминов	1,5-дифенилкарбазон, 1,5-дифенилкарбазид
Азотсодержащее гетероциклическое соединение	8-оксихинолин
Ароматические аминокислоты	2-аминобензойная кислота, 3-аминобензойная кислота

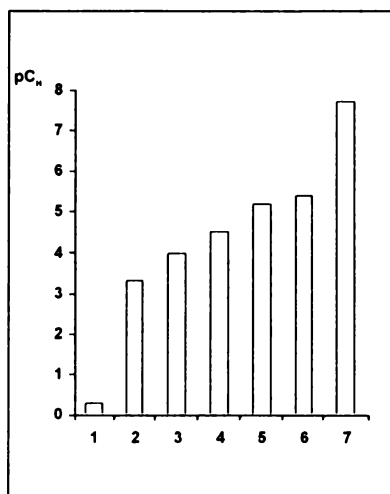


Рис.1. Влияние природы (числа) реакционных групп и заместителей на способность к окислению ( $pC_s = -\lg C_s$ ;  $C_s$ , г/л) различных сульфгидрильных соединений: 1. тиолы,  $-\text{SH}$  ( $=\text{NH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ); 2. тиолы,  $-\text{SH}$  ( $\epsilon\text{N}$ ,  $=\text{S}$ ); 3. тиодиазолы,  $-\text{SH}$  (2) ( $\epsilon\text{N}$ ,  $=\text{S}$ ); 4. тиокарбоновые кислоты,  $-\text{SH}$  ( $-\text{COO}-$ ); 5. тиоаминокислота,  $-\text{SH}$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COO}-$ ) и ксантогенаты,  $-\text{SH}$  ( $=\text{S}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ ); 6. тиоамиды,  $-\text{SH}$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ); 7. тиоамиды,  $-\text{S}$  (2) ( $-\text{NH}_2$ , (2)).

Наблюдается известный в литературе [10] характер влияния индукционных эффектов в молекулах сульфгидрильных соединений. Так, например, во всех случаях для указанных на рис. 1 веществ выполняется общее правило: чем больше число SH-групп или в большей степени протонирован атом азота в соответствующем соединении, тем меньше нижняя граница определяемых концентраций. Таким образом, SH-группа наиболее активна в этом отношении.

Действительно, в следующих рядах: тиокарбамид - дитиооксамид, 8-оксихинолин - 8-меркаптохинолин, аминокислоты - тиоаминокислоты, величины  $s_{\text{н}}$  для соединений, приведенных последними, уменьшаются на 3 порядка по сравнению с первыми. Возможности определения некоторых органических реагентов с донорными атомами серы и азота приведены в табл. 3. Экстракция определяемых серо- и азотсодержащих восстановителей или соответствующих хелатов

сурьмы характеризуется коэффициентами распределения не менее 50. Чем выше устойчивость

комплекса ( $S - \text{хелат} > S^{2-} > N - \text{хелат}$ ), тем ниже граница определяемых содержаний.

Таблица 2

Нижние границы определяемых концентраций ( $c_n$ ) органических веществ различных классов [1-4]

Группа веществ (число соединений)	$C_n$ , г/л
Серосодержащие соединения (25):	
- тиоамиды, тиокарбаминат, тиооксин	$5 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-6}$
- ксантогенаты, тиокарбоновые кислоты и тиоаминокислота	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
- тиодиазолы, тиокарбазон	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$
- тиолы	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$
- аминок- (окси-)бензол- и нафталинсульфо-кислоты	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
- ароматические аминсульфоны	$3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
Фенолы и нафтолы (11):	
- аминок- и оксифенолы	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
- нафтолы	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$
Амины (10):	
- алифатические и ароматические амины	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3

Возможности определения некоторых органических реагентов с донорными атомами серы и азота [1-4]

S, N - реагенты	Функциональные группы (число)	$C_n$ , г/л
Дитиооксамид	$H_2N$ (2); $=S$ (2)	$5 \cdot 10^{-8}$
Диэтилдитиокарбаминат	$\equiv N$ (1); $=S$ (1); $-SH$ (1)	$5 \cdot 10^{-7}$
5-Меркапто-2-тионо-3-фенил-1,3,4-тиодиазол	$\equiv N$ (2); $=S$ (2); $-SH$ (1)	$1 \cdot 10^{-6}$
8-Меркаптохинолин	$\equiv N$ (1); $-SH$ (1)	$2 \cdot 10^{-6}$

### Бензол- и нафталинсульфо-кислоты

Бензол- и нафталинсульфо-кислоты используют в синтезе поверхностно-активных веществ, красителей, фармацевтических препаратов, многих органических соединений. Кроме того, нафталинсульфо-кислоты содержатся в сульфомас-се целлюлозного производства.

Известно, что сульфогруппа ( $-SO_3^-$ ) не проявляет восстановительных свойств. С ионным ассоциатом  $[KFSbCl_6]$  взаимодействуют бензолсульфо-кислоты, содержащие заместители:  $-NH_2$  и  $-NO_2$  или  $-NH_2$  и  $-OH$ , причем последнее сочетание проявляет булышую (~ в 20 раз) восстановительную активность. Указанное обстоятельство можно объяснить различной нуклеофильностью групп:  $-NO_2$  ( $\sigma_n = +0,71$ ) и  $-OH$  ( $\sigma = -0,16$ ), ионизированной в принятых условиях эксперимента.

Наиболее благоприятно такое распределение электронной плотности в анионной частице восстановителя, при котором отрицательный заряд рассредоточен по нескольким заместителям. Так, величина  $c_n$  для 3-амино-5-сульфосалици-

ловой кислоты ( $-COO^-$ ,  $-O^-$ ,  $-SO_3^-$ ) меньше, чем для 3-нитроанилин-4-сульфо-кислоты ( $-NO_2$ ,  $-SO_3^-$ ). Аналогичное сопоставление справедливо для пар: 2-нафтол-3,6-дисульфо-кислота (две группы  $-SO_3^-$  и  $-O^-$ ) и 2-нафтиламино-5,7-дисульфо-кислота (две группы  $-SO_3^-$ ); 1,8-аминонафтол-4-сульфо-кислота ( $-SO_3^-$  и  $-O^-$ ) и 2-нафтиламино-1-сульфо-кислота или 1,8-нафтиламиносульфо-кислота ( $-SO_3^-$ ).

Для более поляризуемых нафталинсульфо-кислот восстановительные свойства обусловлены наличием  $-NH_2$  или  $OH$ - групп. Возможно определение на уровне  $10^{-4}$  г/л тех нафталинсульфо-кислот, у которых заместители расположены в разных ядрах ароматической системы (1-амино-8-нафтол-4-сульфо-кислота и 1-нафтиламин-8-сульфо-кислота). Различные величины нижней границы определяемых содержаний позволяют выполнить анализ смеси нафталинсульфо-кислот с различными заместителями.

Избирательность определения некоторых сульфидрильных соединений и сульфо-кислот представлена в табл. 4.

Таблица 4

Избирательность определения некоторых сульфгидрильных соединений и сульфокислот [3, 4]

Аналит	Диапазон определяемых концентраций, г/л	Не мешают (кратный избыток по массе)
Тиокарбоновые кислоты	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	Карбоновые кислоты ( $10^3$ )
L-Цистеин	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	Алифатические и гетероциклические аминокислоты ( $10^3$ )
Тиоамиды	$5 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$	Карбоновые аналоги ( $10^2$ )
Окси(нитро-)аминобензол-сульфокислоты	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	Бензолсульфокислоты, не содержащие окси- и амино- групп ( $10^2$ ), сульфаты ( $5 \cdot 10^2$ )
Амино(окси-)нафталин-сульфокислоты	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	Некоторые изомеры ( $2 \cdot 10^1$ ), нафталинсульфокислоты, не содержащие амино- и оксигрупп ( $10^2$ ), сульфаты ( $5 \cdot 10^2$ )

**Фенолы, нафтолы, амины**

Аминофенолы, нафтолы, ароматические амины содержатся в многочисленных объектах окружающей среды. Особый интерес представляет анализ изомеров аминокфенолов, идентификация микрограммовых масс алифатических аминов в присутствии аминоспиртов, избирательное определение бензидина и дифениламина. Вместе с тем, оценка возможностей известных методов контроля фенолов и аминов свидетельствует о следующем. Определению аминокфенолов мешают фенол и его производные; при анализе смеси нафтолов отмечается влияние изомерных форм; недостаточной специфичностью характеризуются общепринятые реагенты по отношению к аминам.

Показано, что фенол, его галоид- и нитрозамещенные не окисляются ионным ассоциатом сурьмы (V) в отличие от аминокфенолов (реакционная группа  $\text{-NH}_2$ ) – рис. 2.

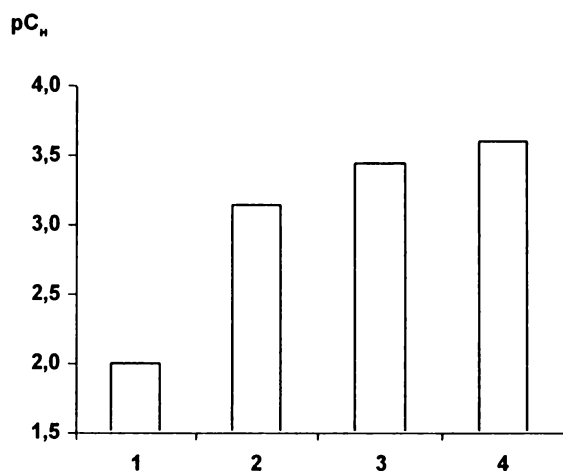


Рис.2. Влияние природы (числа) реакционных групп и заместителей на способность к окислению ( $pC_{ox} = -\lg C_{ox}$ ;  $C_{ox}$ , г/л) замещенных фенолов и нафтолов: 1. динитрофенол,  $\text{-OH}$  ( $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-NO}_2$  (2)); 2. 1- и 2-нафтолы,  $\text{-OH}$ ; 3. диоксифенолы,  $\text{-OH}$  (2); 4. аминокфенолы,  $\text{-OH}$  ( $\text{-NH}_2$ ).

Введение нитрогруппы (сильный электрофил) в 40 раз увеличивает нижнюю границу определяемых содержаний (6-амино-2,4-динитрофенол). Способность к окислению двух- и трехатомных фенолов (гидрохинон, пирокатехин, резорцин, пирогаллол) приблизительно одинаковая:  $(2 - 7) \cdot 10^{-4}$  г/л.

Двухядерные ароматические системы, содержащие  $\text{OH}$ - группу (1- и 2- нафтолы), в значительной степени более реакционноспособны по сравнению с фенолом за счет легкой поляризуемости.

Из приведенных на рис. 3 аминов наиболее легко окисляются 1,4-фенилендиамин и бензидин, имеющие два реакционных центра:  $\text{-NH}_2$  группы. Сочетание  $\text{=NH}$  и  $\text{-OH}$  заместителей (4-оксидифениламин) также оказывается благоприятным.

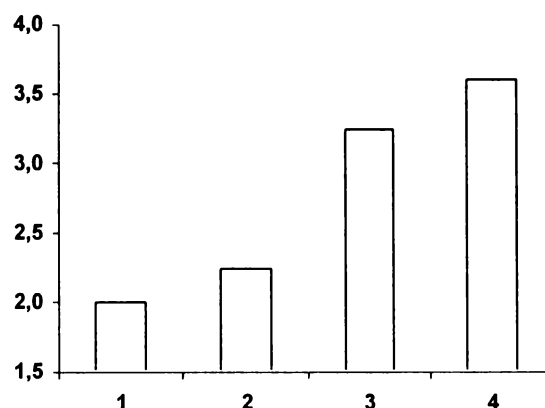
pC<sub>ox</sub>

Рис.3. Влияние природы (числа) реакционных групп и заместителей на способность к окислению ( $pC_{ox} = -\lg C_{ox}$ ;  $C_{ox}$ , г/л) аминов: 1. 1-нафтиламин,  $\text{-NH}_2$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ); 2. диэтиламин,  $\text{=NH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$  (2)); анилин,  $\text{-NH}_2$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3-нитроанилин,  $\text{-NH}_2$  ( $\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ); 4-оксидифениламин,  $\text{=NH}$  ( $\text{OH}$ ,  $\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{-C}_6\text{H}_4$ ); 1,4-фенилендиамин,  $\text{-NH}_2$  (2), ( $\text{-C}_6\text{H}_4$ ); бензидин,  $\text{-NH}_2$  (2), ( $\text{-C}_6\text{H}_4$  (2)).

Окисляемость 1-нафтиламина в ряду исследованных аминов минимальна ( $c_{ox} = 1 \cdot 10^{-2}$  г/л). Это можно объяснить тем, что в отличие от 1-на-

фтола ( $5 \cdot 10^{-4}$  г/л) смещение электронной плотности на способную к окислению группу  $-\text{NH}_2$ , вероятно, незначительно и последняя окисляется по другому механизму по сравнению с  $\text{OH}$ - группой. Указанное предположение подтверждается тем, что в тех же условиях эксперимента 2-нафти-

ламин не взаимодействует с ионным ассоциатом сурьмы (V) за счет существенного уменьшения влияния второго ароматического кольца на единственно возможный реакционный центр.

Избирательность определения некоторых фенолов, нафтолов, аминов и ароматических ами-

Таблица 5

Избирательность определения некоторых фенолов, нафтолов, аминов и ароматических аминокислот [1, 2]

Аналит	Диапазон определяемых концентраций, г/л	Не мешают (кратный избыток по массе)
<b>Фенолы и нафтолы</b>		
Амино(окси-)фенолы	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Фенол ( $10^2$ ), галоид- и нитро-производные фенолов ( $5 \cdot 10^2$ )
2 и 3-Аминофенолы*	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	4-Аминофенол <sup>∇</sup> , оксифенолы ( $5 \cdot 10^1$ )
Нафтолы	$2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	Некоторые изомеры ( $5 \cdot 10^1$ )
<b>Амины</b>		
Диэтиламин, изобутиламин, диизобутиламин**	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$	Метиламин и этилендиамин <sup>∇</sup> , аминоспирты ( $10^2$ )
Дифениламин, 4-оксидифениламин, 1-нафтиламин**	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	Аминотолуолы <sup>∇</sup> , 2-нафтиламин ( $5 \cdot 10^1$ )
Бензидин, 1,4-фенилендиамин	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Дифениламин ( $10^2$ )
2- и 3-Аминобензойные кислоты	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	Некоторые гетероциклические и ароматические аминокислоты ( $10^2$ )

Примечание: \* и \*\* – соответственно бутанольные и толуольные растворы определяемых веществ; <sup>∇</sup> – насыщенные растворы. Ноокислот представлена в табл. 5.

Нитро- и галоидпроизводные фенолов и ароматических аминов, также как и аминоспирты, не проявляют восстановительных свойств вследствие отрицательного индукционного эффекта

растворов определяемых веществ; замесителей, уменьшающих электронную плотность на amino- и гидроксигруппах. Использование бутанольных растворов аминифенолов существенно повышает избирательность их определения, что объясняется дифференцирующим дей-

Таблица 6

Возможности экстракционно-фотометрического редокс определения кислотных форм S (II, IV) и As (III)\*

Определяемые формы (доля в растворе, %)	Величины pH ( $E_{\text{pH}}$ , В)	Редокс реакции	$C_n$ , г/л	Не мешают** (кратный избыток по массе)
$\text{H}_2\text{S}$ (95), $\text{HS}^-$ (5)	5 (0,19)	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\text{I}^-$ , $\text{NO}_2^-$ (1); $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ (10); $\text{Cl}^-$ (50); $\text{Br}^-$ ( $10^2$ ); $\text{F}^-$ ( $10^3$ ); $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ ( $10^4$ );
$\text{HS}^-$ (~100)	10 (-0,06)	$\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} - 8e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $10^2$ ); $\text{HTeO}_3$ ; $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ( $10^6$ )
$\text{HSO}_3^-$ (94), $\text{SO}_3^{2-}$ (6)	6 (~0)	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-5}$	
$\text{HSO}_3^-$ (14), $\text{SO}_3^{2-}$ (86)	8 (-0,12)	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$3 \cdot 10^{-6}$	
$\text{SO}_3^{2-}$ (~100)	10 (-0,24)	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$\text{AsO}_4^{3-}$ (5); $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ ( $10^2$ ); $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ ( $10^4$ )
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ (94), $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ (6)	8 (0,60)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$5 \cdot 10^{-3}$	
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ (14), $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ (86)	10 (0,50)	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+$	$5 \cdot 10^{-3}$	

Примечание: \* - настоящая работа, \*\* - для концентраций на уровне величин  $C_n$  при  $\text{pH}_{\text{опт}}: 10 (\text{S}^{\text{II}}); 6 (\text{S}^{\text{IV}}); 8 (\text{As}^{\text{III}})$

ствием среды на растворимость и константы кислотности замещенных фенолов. Применение толуола как малополярного апротонного растворителя аминов увеличивает избирательность анализа. 1,4-Фенилендиамин, аминотолуолы и 4-аминофенол не мешают определению аминов и фенолов, поскольку растворимость первых трех из указанных соединений меньше нижней границы фиксируемых концентраций.

### Определение сульфидов, сульфитов и арсенидов

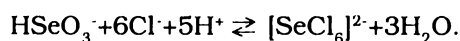
Поведение неорганических восстановителей в целом подчиняется тем же закономерностям, что и в случае окисления органических веществ: чем выше содержание ионизированных форм аналита, имеющих большую величину отрицательного заряда, тем ниже граница определяемых концентраций.

Редокс реакции, величины  $s_{\text{н}}$  и допустимые массовые отношения сопутствующих веществ при определении кислотных форм S (II, IV) и As (III) представлены в табл. 6.

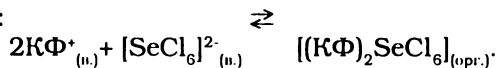
Для достижения предельных возможностей рекомендуемого метода необходимо, чтобы условный окислительный потенциал восстановителя ( $E_{\text{пл. ред.}}$ ) имел величину меньшую, чем  $(-0,1 \div -0,2)$  В. В оптимальных условиях эксперимента разность  $DE = E_{\text{пл. ок.}} - E_{\text{пл. ред.}}$  равная «1 В, отвечает  $s_{\text{н}} = (10^{-6} - 10^{-5})$  г/л. Если  $\Delta E \approx 0,5$  В, тогда нижняя граница определяемых концентраций составляет  $n \cdot 10^{-3}$  г/л.

### Особенности окисления селенидов, теллуридов и йодидов

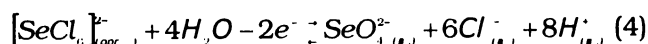
Установлено, что в отличие от сульфидов, сульфитов и арсенидов эффективность процесса окисления селена (IV) не связана с существованием в растворе молекулярной или диссоциированных форм селенистой кислоты. В двухфазной системе: водный раствор аналита (рН 6 – 10) — толуольный раствор ионного ассоциата сурьмы (V) имеют место следующие реакции. За счет освобождения хлорид-ионов при восстановлении сурьмы (V) до сурьмы (III) образуется хлоридный комплекс селена (IV):



Катион кристаллического фиолетового ( $\text{KF}^+$ ) аналогично катиону четвертичного аммониевого основания [11] выполняет роль межфазного катализатора, перенося субстрат в органическую фазу:

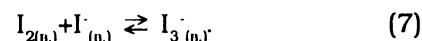
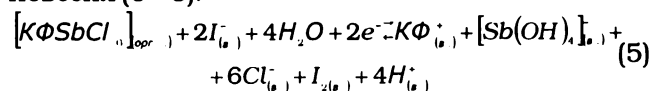


Поэтому реакция окисления селена (IV), связанного в комплекс  $[\text{SeCl}_6]^{2-}$ , протекает на границе раздела фаз:



Для теллура (IV) при рН < 8 реакция аналогичная (4) не характерна, поскольку общая константа протонирования аниона  $\text{TeO}_4^{2-}$  на 18 порядков больше по сравнению с селенат-ионом. Лишь при рН 10 комплекс  $[\text{TeCl}_6]^{2-}$  окисляется до теллурата, так как в этих условиях молярная доля  $\text{TeO}_4^{2-}$  составляет «100 %». Подтверждением такого механизма реакций является близость весьма малых величин  $s_{\text{н}}$  для Se (IV) и Te (IV), реализуемых только в случае каталитических процессов.

Для йодид-ионов при оптимальной величине рН 3 (условие стабилизации заданной формы аналита) наряду с реакцией (5) имеют место равновесия (6 – 8):



где  $\text{KF}^+$  является межфазным катализатором,  $\text{I}_3^-$  - субстратом.

С увеличением концентрации йодид-ионов в анализируемом водном растворе оптическая плотность органического слоя возрастает за счет образования экстрагируемого толуолом окрашенного ионного ассоциата  $[\text{KF I}_3]$ .

Для расчета параметров уравнения градуировочной зависимости и определения содержания йодидов использовали величину  $v$ , которая представляет собой долю продукта реакции (8):  $\beta_{\text{acc}} = \frac{\Delta A}{A_0}$ , где  $\Delta A = A_{\text{иссл.}} - A_0$ .

Нижние границы определяемых концентраций селенидов, теллуридов, йодидов и допустимые массовые отношения сопутствующих веществ представлены в табл. 7.

Некоторые примеры использования ионного ассоциата, образованного гексахлоридным комплексом сурьмы (V), сведены в табл. 8.

Рекомендуемый способ наряду с низкой границей определяемых содержаний (в большинстве случаев  $10^{-6} - 10^{-4}$  г/л) характеризуется высокой специфичностью, не прибегая к дополнительным операциям концентрирования, разделения или маскирования. Различный диапазон фиксируемых концентраций обусловлен не только величи-

ной окислительного потенциала, но также неодинаковой растворимостью аналитов в двухфазной системе, отличием в константах кислотности (основности) компонентов смеси, устойчивостью комплексов с реагентом. Немаловажно ис-

пользование механизма межфазного катализа, существенно уменьшающего предел обнаружения селена (IV), теллура (IV) и йодид – ионов. Относительная погрешность не превышает 20%.

Таблица 7

Нижние границы определяемых концентраций ( $C_n$ ) селенитов, теллуридов и йодидов \*

Определяемые формы (доля в растворе, %)	Величины pH ( $E_{pH}$ , В)	$C_n$ , г/л	Не мешают** (кратный избыток по массе)
$HSeO_3^-$ (95), $SeO_3^{2-}$ (5)	6 (0,88)	$1 \cdot 10^{-7}$	$SeO_4^{2-}$ (10) $HSO_3^-$ (20)
$HSeO_3^-$ (17), $SeO_3^{2-}$ (83)	8 (-0,28)	$1 \cdot 10^{-7}$	$Br^-$ ( $10^2$ ); $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ ( $10^4$ )
$SeO_3^{2-}$ (~100)	10 (-0,40)	$1 \cdot 10^{-7}$	$HTeO_3^-$ , $H_3AsO_3$ ( $10^6$ )
$HTeO_3^-$ (33), $TeO_3^{2-}$ (67)	8 (~0)	$1 \cdot 10^{-4}$	$HTeO_4^-$ (10); $Br^-$ ( $10^2$ )
$TeO_3^{2-}$ (~100)	10 (-0,10)	$1 \cdot 10^{-7}$	$SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ ( $10^4$ ) $H_2AsO_3^-$ ( $10^6$ )
$I^-$ (100)	3 (0,62)	$1 \cdot 10^{-7}$	$H_2CO_3$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ ( $10^6$ )

Примечание: \* - настоящая работа, \*\* - для концентраций на уровне величин  $C_n$  при  $pH_{опт}$ : 6 ( $Se^{IV}$ ); 8 ( $Te^{IV}$ ); 3 ( $I^-$ )

Таблица 8

Примеры использования экстракционной редокс фотометрии в анализе различных объектов

Проблема	Реализация (лит. ссылка)	Избирательность определения ( $C_n$ , г/л)
Определение примеси элементной серы в спиртах, хлороформе и четыреххлористом углероде	Преобразование $S^0$ в $SO$ -ионы и определение последних ([6])	Анализ растворителей, поглощающих в области 260 – 270 нм, характерной для $S^0$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )
Определение примеси сульфидной серы в особо чистых солях свинца (II), алюминия и др.	Растворение образцов в ацетате аммония или щелочи без отделения основы ([6])	Отсутствует влияние матричных компонентов ( $2 \cdot 10^{-5}$ )
Унифицированный контроль содержания селена в технологических средах и сельскохозяйственной продукции	Перевод селена в форму $Se$ (IV) и межфазный катализ редокс реакций (*)	Анализ конц. $H_2SO_4$ "ос.ч. 20-4" для производства изделий микроэлектроники и др. объектов; анализ продукции растениеводства ( $10^{-7}$ )
Экологическая экспертиза нефтяных загрязнений	Экспресс-тест поверхностной пленки "нефтяного пятна" ([7])	Нефть ( $10^{-2}$ об. %) и нефтепродукты (2 об. %) в толуольных экстрактах

Примечание: (\*) – настоящая работа

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.М. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение некоторых фенолов, аминов, аминокислот и азотсодержащих гетероциклических соединений / Г.М.Сергеев, И.М.Коренман, С.В.Тихомирова // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №1. С.154 - 157.
2. Сергеев Г.М. Экстракционно-фотометрическое определение аминов и фенолов в среде неводных растворителей / Г.М.Сергеев, М.С.Блинова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т.44, №3. С.87 - 89.
3. Сергеев Г.М. Экстракционно-фотометрическое определение некоторых бензол- и нафталинсульфокислот, сульфонов и тиолов / Г.М.Сергеев, В.А.Сорокин // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 5. С. 904 - 907.
4. Сергеев Г.М. Экстракционно-фотометрическое определение сульфидрильных соединений / Г.М.Сергеев, И.М.Коренман, Т.К.Субботина, Н.М.Сиротина. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 2. С. 330 - 333.
5. Сергеев Г.М. Экстракционно-фотометрическое определение лекарственных веществ с использованием



ем редокс-реакций / Г.М.Сергеев, И.В.Дорофеева, Л.Г.Степанова // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 9. С. 1702 - 1705.

6. Сергеев Г.М. Экстракционно-фотометрическое определение низких содержаний сульфидной и элементной серы в особоистых соединениях свинца (II) и органических растворителях. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 7. С. 1246 - 1250.

7. Сергеев Г.М. Идентификация и определение нефтяных топлив в производственных и сточных водах методом экстракционной редокс-фотометрии / Г.М.Сергеев, М.С.Блинова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43, № 1. С. 6 - 10.

8. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

9. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.

10. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1965. 575 с.

11. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984. 264 с.

12. Сергеев Г.М. Определение йодид - ионов в минеральных водах методом экстракционной редокс фотометрии / Г.М.Сергеев, Е.В.Шляпунова, И.В.Макеева // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 1. С. 49 - 54.

\* \* \* \* \*

#### EXTRACTION REDOX PHOTOMETRY USING HEXACHLORATED COMPLEX OF STIBIUM (V)

G.M.Sergeev, E.V.Shljapunova

*The results of systematic researches of diphasе redox reactions using hexachlorated complex of stibium (V) are generalized in the article. The method is used for highly sensitive and selective redox photometric determination of great set of objects. Some theoretical aspects of interaction forming the analytic signal and means of a solution of the applied problem of speciation analysis are considered. The regularities which allow to predict the extraction-photometric redox potentialities to determine various classes of organic compounds and some inorganic reducing agents on the level of  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  g · l<sup>-1</sup> with accompanying substances present have been fixed.*

*Keywords: hexachlorated complex of stibium (V), extraction redox photometry.*